

Docket No. 220352US0

SAD
6-10-02 #2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshihiko KAWAKUBO, et al.

SERIAL NO: ~~NEW APPLICATION~~ 10/087821

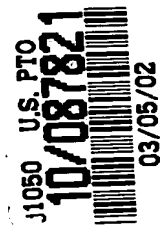
FILED: ~~HEREWITH~~ 3-S-02

FOR: PROCESS FOR PRODUCING VINYL CHLORIDE POLYMERS

GAU: 1713

EXAMINER:

HENDERSON



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2001-060158

MONTH/DAY/YEAR

March 5, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-060158

出 願 人

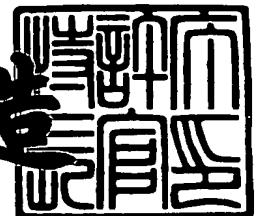
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3076023

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011151-0

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 02/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ技術研究所内

【氏名】 川窪 紀彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ技術研究所内

【氏名】 天野 正

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-3741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 還流コンデンサーを付設した重合器を用いて塩化ビニル又はこれを主体とする単量体混合物を水性媒体中で重合して塩化ビニル重合体を製造する方法において、重合系に、

(A)消泡剤と、

(B)平均重合度100～500、ケン化度75～85モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールと

を前記還流コンデンサーの稼働時に添加し始め、かつその添加を前記重合器からの未反応単量体回収終了まで継続して行なうことを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、還流コンデンサーを付設した重合器中で塩化ビニル又はこれを主体とする単量体混合物を重合して塩化ビニル系重合体を製造する方法に関し、特に還流コンデンサーによる反応熱を除去する際や未反応単量体回収の際に発生する泡を防止するために反応系の組成および添加剤の添加の時期を改良した塩化ビニル系重合体の製造方法に係わる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、塩化ビニル系重合体の製造方法において、その製造効率を高めるため、重合器の大型化と重合時間の短縮が進められている。重合時間短縮の一方法として重合器に還流コンデンサーを付設して除熱を効率化し、時間短縮を図ること、別の方法として重合終了後の未反応単量体回収速度を高めて該回収時間を短縮することが図られている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、還流コンデンサーによる除熱量の増大や未反応単量体回収速度

の増大は重合器内気相部の真空度を高める結果となるので、スラリー中に溶存している塩化ビニル単量体等の気化が促進され、それに伴って発泡が増大し、液面上部に泡が蓄積され、泡が上昇し、その結果として重合体粒子が重合器上部に到達する現象（キャリーオーバー）が起こるという問題があった。このキャリーオーバーは、著しい時は還流コンデンサー内部や重合器に設けられている未反応単量体回収配管等まで到達し、重合体粒子が重合器上部のみならず、還流コンデンサー内部や未反応単量体回収配管の入口（回収口）付近にスケールを付着する原因となる。このようなスケールの付着は、重合後の整備など製造工程に大きな支障をきたすだけでなく、このまま次の重合を行なってしまうと、得られる重合体製品のフィッシュアイ（F E）が増大する原因となるなど、品質的にも悪影響を与えていた。

【 0 0 0 4 】

このように還流コンデンサーの使用にはかなりの制約があり、還流コンデンサーの機能を十分活用しているとはいえないものであった。

そこで、従来、重合器内の気相部における消泡を目的に、該重合器の気相部を回転翼で攪拌しながら重合するという方法（特公昭 6 0 - 4 2 8 0 4 号公報参照）、或いは泡に水又は抑泡剤の水溶液をフラットノズルやフルコーンノズル等のスプレーノズルを使用して噴霧する方法（特公昭 5 0 - 3 0 1 0 6 号公報参照）が提案されている。

しかしながら、これらの方法はある程度の消泡効果はあるものの、その効果は十分とはいえずさらなる強力な消泡技術の確立が望まれている。

【 0 0 0 5 】

その一つとして、重合中にシリコーン系消泡剤を添加する方法が知られている。しかしながら、シリコーン系消泡剤だけではその消泡効果が不十分であり、消泡効果を高めるために使用量を増大しても、スケールが付着するという問題を生じ、使用には自ずと制限があった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重合中及び未反応単量体の回収に際し、重合体スラリーの発泡、上

昇飛散現象を確実に防止し、還流コンデンサーのもつ除熱効果の機能を十分に發揮し、さらに未反応単量体の回収を効率良く行なうことができる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係わる塩化ビニル系重合体の製造方法は、還流コンデンサーを付設した重合器を用いて塩化ビニル又はこれを主体とする単量体混合物を水性媒体中で重合して塩化ビニル重合体を製造する方法において、重合系に

(A)消泡剤と、

(B)平均重合度100～500、ケン化度75～85モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールと

を前記還流コンデンサーの稼働時に添加し始め、かつその添加を前記重合器からの未反応単量体回収終了まで継続して行なうことを特徴とするものである。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係わる塩化ビニル系重合体の製造方法を詳細に説明する。

従来公知の方法により塩化ビニル又はこれを主体とする単量体混合物を水性媒体中において還流コンデンサーを付設した重合器を用いて重合する。この重合法としては、例えば懸濁重合法、乳化重合法等があるが、本発明の方法は、特に懸濁重合法に適用した場合に大きな効果がもたらされる。

【 0 0 0 9 】

前記単量体としては、塩化ビニル単量体単独に限られず、塩化ビニルを主体とし、これと共重合可能なビニル系単量体（モノマー）との混合物（塩化ビニルが50重量%以上、特に70重量%以上）であってもよい。前記塩化ビニルと共重合されるコ単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等のオレフィン；ラウリルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共重合

可能な単量体等が挙げられる。

【0010】

前記重合反応系に添加される重合開始剤としては、従来より塩化ビニル単量体等の重合に使用されているいずれの油溶性触媒あるいは水溶性触媒でもよい。油溶性触媒としては、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；*t*-ブチルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、 α -クミルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物；アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。水溶性触媒としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられる。これらの油溶性触媒あるいは水溶性触媒は、単独又は2種以上の組み合わせで 사용할ことができる。

【0011】

前記単量体の水性媒体への分散を促す分散助剤も従来一般に知られているものでよく、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル；アクリル酸重合体；ゼラチン等の水溶性ポリマー、水溶性及び油溶性の部分ケン化ポリビニルアルコール；ソルビタンモノラウレート、トリオレート、ソルビタンモノステアレート、グリセリントリスステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマー等の油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリル硫酸ナトリウム等の水溶性乳化剤；炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、ドデシルペンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上の組み合わせで 사용할ことができる。

【0012】

前記反応系には必要に応じて塩化ビニル系の重合に適宜使用されている重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、架橋剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤、緩衝剤、スケール防止剤等をさらに添加することを許容する。

【0013】

前記重合に際しての他の条件、重合器への水性媒体、塩化ビニル単量体、場合によっては他のコ単量体、懸濁剤等の仕込み方法は従来と同様にして行なえばよく、これらの仕込み割合、重合温度等の重合条件もまた同様の条件でよい。

【0014】

本発明においては、前述した反応系（重合系）に、

(A) 消泡剤、および

(B) 平均重合度100～500、ケン化度75～85モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール

を添加する。その添加は、還流コンデンサーの稼働開始と同時に開始し、重合器からの未反応単量体回収終了まで継続して行なう。

【0015】

前記(A)成分である消泡剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤；ポリオキシエチレン、ポリプロピレンオキシド共重合体、アセチレングリコール等のポリアルキレングリコール系消泡剤；ポリアルキレンアמיד等のアמיד系消泡剤等が挙げられる。さらに、シリコーン消泡剤としては、例えばジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等のシリコーンオイル類、又はこれらをエマルジョン化したもの、これらにシリカ、アルミナなどの微粉末を均一分散させたもの等を用いることができる。

上記の消泡剤の中でも、シリコーン系消泡剤が好ましい。

【0016】

添加剤(B)であるポリビニルアルコールは平均重合度100～500、ケン化度75～85モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールである。好ましくは、平均重合度260～320であり、ケン度78～82モル%である。

前記(A)成分である消泡剤は、その固形分が全単量体に対して重量基準で10～500ppmの範囲で添加することが望ましく、より好ましくは20～300ppmである。前記(B)成分のポリビニルアルコールは、全単量体に対し重量基準で100～1500ppm添加することが好ましく、より好ましくは150～1300ppmである。なお、これらの量は添加開始から添加終了までに添加された全添加量である。

【0017】

前記(A)及び(B)の添加剤は、還流コンデンサーの作動中及び未反応単量体回収中に連続して添加する必要がある。一度に全部添加すると、重合体スラリーの発泡、飛散現象の防止効果を重合終了時及び未反応単量体回収終了時まで持続できない場合がある。

【0018】

前記消泡剤(A)の添加量が少なすぎるとその消泡効果を十分発揮することが困難になる。一方、この添加量が多すぎると使用量が増大して経済的に不利になるばかりか、重合器壁面にスケールが付着しやすくなり、逆にフィッシュアイが増大する恐れがある。

【0019】

前記(B)ポリビニルアルコールの添加量が少なすぎると十分な消泡効果を発揮することが困難になる。一方、その添加量が多すぎると使用量が増大して経済的に不利になるばかりか、分散剤による泡を逆に増加させて消泡効果を低下させる恐れがある。

なお、重合の終了方法、終了後の処理方法は、公知の方法に従って行うことができる。

【0020】

以上説明した本発明によれば、還流コンデンサーの除熱量及び／又は未反応単量体回収速度を増大しても重合体スラリーの発泡、上昇、飛散を有効に防止することができる。その結果、還流コンデンサーによる除熱効果が十分に得られると共に、重合器上部、還流コンデンサー内部、未反応単量体回収配管などへの重合体の付着とスケール付着も防止できるため、フィッシュアイが減少された高品質の塩化ビニル系重合体を製造することができる。

【0021】

作用

重合中及び未反応単量体回収時に発生する泡（以下、重合体スラリーの泡）は、分散剤として使用されるポリビニルアルコールやセルロース系分散剤による泡（以下、分散剤の泡）と、その泡に塩化ビニル系重合体の粉体を多く含有する泡（重合体の泡）が複雑にからみあっており、どちらか一方を抑制しても重合体スラリーの泡を十分に消泡できない。これは、分散剤と水だけの系においては例えばシリコン系のような消泡剤により十分に消泡することが可能であるのとは全く異なる状況である。

【0022】

重合体を含む系で発生する泡は、その中に重合体を多く取り込まれるために、泡が硬くなって泡の安定性を高められる。つまり、重合開始前に添加されるポリビニルアルコールやセルロース系分散剤によりその界面活性が低下して重合体スラリーが泡立った場合、分散剤の泡は比較的容易に消失するものの、重合体スラリーの泡は消失せずにそのまま残留する。これはスラリー中に含有されている重合体粉体がスラリー中で発生する泡に付着し、液上部に蓄積されることによるものである。この重合体粉体が集まった液上部では、順次供給される泡を消す効果が弱められ、次第に泡が蓄積される。泡が蓄積されると、そこに更に重合体が蓄積されるという蓄積の繰り返しがなされるため、最後にはキャリーオーバーなどのトラブルを生じるものと考えられる。

【0023】

これに対し、本発明では、前記消泡剤(A)により分散剤による泡を消し、さらに重合体と水のなじみが良好な部分ケン化ポリビニルアルコールによりスラリー中で発生した単量体ガスによる泡に重合体を付着させるとともに、泡上部に蓄積される重合体を速やかに液中に戻すことができるため、重合体による泡を同時に消すことができる。したがって、前記各分散剤による泡と重合体による泡を同時に消すことにより重合体スラリーの発泡及び泡の上昇を十分に抑制することが可能となる。

【0024】

なお、部分ケン化ポリビニルアルコール（Ｂ）は前記消泡剤（Ａ）と併用せずに単独で添加した場合は全く効果はなく、逆に泡立ちが多くなる。

【0025】

また、部分ケン化ポリビニルアルコール（Ｂ）は添加してから次第に効果が弱まり、その添加開始時から20分程度で殆どその効果がなくなってしまう。したがって、前記消泡剤（Ａ）と部分ケン化ポリビニルアルコール（Ｂ）は連続的に添加していく必要がある。

【0026】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はここで説明する実施例に制限されるものではない。なお、塩化ビニル単量体を「VC」と略記することがある。

【実施例1、2及び比較例1～5】

いずれの例の場合も、内容積2000Lの攪拌機及びジャケット付きのステンレス製重合器に脱イオン水900kg、重合度1500～2700、ケン化度75～85モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール390g、ｔ－ブチルパーオキシネオデカネートを下記表1、表2に示す量をそれぞれ仕込んだ。つづいて、前記重合器内を8.0kPa（60mmHg）になるまで排気した後、塩化ビニル単量体を600kg仕込み、前記重合器内を攪拌しながらジャケットに熱水を通して昇温を開始した（即ち、重合を開始した）。

【0027】

昇温開始後、内温が57℃に到達した時点で内温を57℃に維持して重合を進めた。昇温開始80分後から還流コンデンサーを稼働させ、各例における還流コンデンサーの除熱量を表1、表2に示す値に制御した。未反応単量体の回収は、重合終了から開始し、表1、表2に示す未反応VC回収流量の条件で回収を行い、表1、表2に示す未反応VC回収所要時間にわたって未反応単量体の回収を行った。なお重合は、重合器内の圧力が0.588MPa・G（6.0kgf/cm²・G）に低下した時点で終了したとみなした。

【0028】

ここで使用した添加剤（A）、（B）は次のとおりである。

- ・消泡剤（A）：ジメチルポリシロキサンからなるシリコン系消泡剤。
- ・添加剤（B）：平均重合度280、ケン化度80モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール。

各例で添加した添加剤、全添加量及びその添加時期は表1、表2に示す通りである。

【0029】

各例とも、重合終了後重合体スラリーを器外に取り出し、脱水、乾燥して、塩化ビニル重合体を得た。

各例における重合器内の重合体スケール付着状況、還流コンデンサ内へのキャリーオーバー、未反応単量体回収口内へのキャリーオーバー、得られた製品重合体の粒度分布、可塑剤吸収量、フィッシュアイの発生状況、かさ比重、体積電気抵抗、初期着色性、熱安定性の評価、測定を行った。その結果を下記表3、表4に示す。

前記評価、測定は次のような方法により行った。

【0030】

<重合体スケール付着状況の観察>

重合終了後に重合器内の重合体スケール付着状況を目視で観察し、下記のランクで評価した。なおスケールの観察は2回重合後の状態を観察した。

○：重合体スケールの付着が認められず重合器内壁が金属鏡面の光沢を持つ。

×：重合器内壁面の金属鏡面の一部に重合体スケールが認められる。

<還流コンデンサー内へのキャリーオーバー>

未反応単量体回収終了後に目視で観察を行ない、下記基準で評価した。

○：コンデンサー下部に塩化ビニル系重合体の付着がみられない

×：コンデンサー上部に塩化ビニル系重合体の付着がみられる

<未反応単量体回収口へのキャリーオーバー>

未反応単量体回収終了後目視で観察を行ない、下記基準で評価した。

○：重合器内部の未反応単量体回収口に塩化ビニル系重合体がみられない

×：未反応単量体回収口及びその配管に塩化ビニル系重合体がみられる

【0031】

＜粒度分布＞

JIS Z-8801に準じた #60、#100、#150及び#200の各篩を用い、試料を篩分けし、各篩を通過した試料の割合（重量％）を求めた。

＜可塑剤吸収量＞

内径25mm、深さ85mmのアルミニウム合金製重合器の底にグラスファイバーを詰め、該重合器に試料10gを投入し、次にジオクチルフタレート(DOP) 15mlを加えた。そして、30分間放置して試料にDOPを充分浸透させた後、1500Gの加速度下で試料から過剰量のDOPを遠心分離した。試料に吸収されたDOPの量をDOP吸収前の試料の重量に対する重量％として求めた。

【0032】

＜フィッシュアイの発生状況＞

試料100重量部に対し、DOP 50重量部、ステアリン酸バリウム0.1重量部、ステアリン酸カドミウム0.1重量部、セタノール0.8重量部、スズ系安定剤2.0重量部、二酸化チタン0.5重量部及びカーボンブラック0.1重量部を添加した。得られた混合物を6インチロールを用いて、140℃で5分間混合・混練した後、厚さ0.3mmのシートに成形した。このシート100cm²当りに含まれる白色透明の粒子（フィッシュアイ）の数を計数した。

＜かさ比重＞

JIS K-6723に準じて測定した。

＜体積抵抗率＞

JIS K-6723に準じて測定した。

なお粒度分布、可塑剤吸収量、フィッシュアイ、かさ比重、熱安定性、体積抵抗率、初期着色性の測定は原材料の仕込み、重合、未反応単量体の回収、スラリーの取出しなどからなる一バッチのサイクルを2回行ない、2回目のバッチで得られる塩化ビニル系樹脂について行なった。

【0033】

＜初期着色性＞

得られた塩化ビニル重合体100重量部にラウリル酸スズを1重量部、カドミウ

ム系安定剤を0.5重量部及びジオクチルフタレートを50重量部の割合で配合した混合物を2本ロールミルを用いて160℃で5分間混練した後、厚さ0.8mmのシートに成形した。次に、このシートを裁断して重ねて、4×4×1.5cmの型枠に入れて160℃、6.4～6.9MPa (65～70kgf/cm²) で加熱、加圧下で成形して測定試料を作成した。この測定試料について、光電色彩計（日本電色工業株式会社製）を用いて、JIS Z 8730(1980)に基づいてハンターの色差式における明度指数Lを求め、a 値及びb 値を測定した。

<熱安定性>

初期着色性の測定に際し成形した厚さ0.8mmのシートを用い、185℃に加熱したオープンに入れ、黒化するまでの時間を測定した。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
開始剤 ppm	740	740	740
重合時間	4H	4H	4H
コンデンサー除熱量 (Mcal/H)	120	120	120
未反応 VC 回収流量 (Nm ³ /min)	1.2	1.2	1.2
未反応 VC 回収所要時間(分)	40	40	40
添加剤(A) ppm 仕込開始 仕込終了	100 重合開始 1H20M 後か ら 未 反 応 VC 回 収 終 了 ま で	100 重合開始 1H20M 後 から 未 反 応 VC 回 収 終 了 ま で	なし
添加剤(B) ppm 仕込開始 仕込終了	200 重合開始 1H20M 後か ら 未 反 応 VC 回 収 終 了 ま で	1200 重合開始 1H20M 後 から 未 反 応 VC 回 収 終 了 ま で	なし

【0035】

【表2】

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
開始剤 ppm	740	640	740	740
重合時間	4H	4H30M	4H	4H
コンデンサー除熱量 (Mcal/H)	120	100	120	120
未反応 VC 回収流量 (Nm ³ /min)	1.2	1.2	1.2	1.2
未反応 VC 回収所要時間(分)	40	40	40	40
添加剤(A) ppm 仕込開始 仕込終了	100 重合開始か ら 未反応 VC 回収終了ま で	なし	100 重合開始 1H20M 後か ら 未反応 VC 回収終了ま で	600 重合開始 1H20M 後か ら 未反応 VC 回収終了ま で
添加剤(B) ppm 仕込開始 仕込終了	200 重合開始か ら 未反応 VC 回収終了ま で	200 重合開始 1H20M 後か ら 未反応 VC 回収終了ま で	なし	なし

【0036】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
還流コンデンサー内へのキャリーオーバー	○	○	×
未反応 VC 回収口へのキャリーオーバー	○	○	×
スケールの付着	○	○	×
粒度分布 #60 pass	100	100	100
#100 pass	51.0	52.3	51.4
#150 pass	8.2	8.5	8.3
#200 pass	0.5	0.4	0.4
可塑剤吸収量 %	23.0	22.8	22.9
嵩比重 g/ml	0.532	0.533	0.531
初期着色性 L	70.7	70.5	70.6
a	-1.5	-1.5	-1.5
b	10.3	10.2	10.2
熱安定性 分	63	63	60
フィッシュアイ 個/m ²	0	0	30
体積抵抗率 $\times 10^{13} \Omega \text{cm}$	12.5	12.3	11.8

【0037】

【表 4】

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
還流コンデンサー内へのキャリーオーバー	×	×	×	×
未反応 VC 回収口へのキャリーオーバー	×	×	×	×
スケールの付着	×	×	×	×
粒度分布 #60 pass	100	100	100	100
#100 pass	52.1	51.5	52.0	51.8
#150 pass	8.4	8.3	8.2	8.3
#200 pass	0.5	0.5	0.4	0.5
可塑剤吸収量 %	22.9	23.1	23.2	23.1
嵩比重 g/ml	0.533	0.532	0.533	0.532
初期着色性 L	70.5	70.6	70.6	70.5
a	-1.5	-1.4	-1.5	-1.5
b	10.3	10.3	10.2	10.2
熱安定性 分	63	63	60	60
フィッシュアイ 個/m ²	35	28	32	33
体積抵抗率 $\times 10^{13} \Omega \text{cm}$	12.1	12.4	11.8	11.6

【0038】

前記表 1、表 2 および表 3、表 4 から明らかなように本発明の実施例 1 および 2 の塩化ビニル系重合体の製造方法は比較例 1-5 の同製造方法に比べて還流コンデンサー内へのキャリーオーバー、未反応単量体回収口内へのキャリーオーバー、スケール発生が殆どなく、しかも得られた重合体は体積抵抗率等の優れた諸特性を有することがわかる。

特に、比較例 2 のように消泡剤 (A) およびポリビニルアルコール (B) の両者を添加した場合でも、その添加が重合開始と同時期であると、良好な消泡効果を達成することができないことがわかる。

【0039】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、還流コンデンサーによる除熱を強化したり、さらに未反応単量体の回収速度を増大したりしても重合体スラリーの発泡、

泡の気相部上部への上昇、飛散を防止でき、製造工程に支障をきたすことがない。これにより均一な品質、特にフィッシュアイの発生が少なく体積抵抗率の良好な塩化ビニル系重合体を高い生産性で得ることが可能であり、工業的效果が極めて大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合中及び未反応単量体の回収に際し、重合体スラリーの発泡、上昇、飛散の現象を確実に防止することが可能な塩化ビニル系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 還流コンデンサーを付設した重合器を用いて塩化ビニル又はこれを主体とする単量体混合物を水性媒体中で重合して塩化ビニル重合体を製造する方法において、重合系に(A) シリコーン系消泡剤、ポリアルキレングリコール系消泡剤およびアマイド系消泡剤から選ばれる少なくとも1つの消泡剤と、(B-1) SH基、OH基または OCOCH_3 基を有する少なくとも1種のビニル系重合体および(B-2) セルロース系誘導体から選ばれる少なくとも1種の第2添加剤との添加を前記還流コンデンサーの稼働時に開始し、かつその添加を前記重合器からの未反応単量体回収終了まで継続して行なうことを特徴とする。

【選択図】 なし

特2001-060158

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-060158
受付番号	50100306460
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 3月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月 5日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社